

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-244630

(43) Date of publication of application: 31.10.1991

(51)Int.CI.

C08G 61/00 H05B 33/14

(21)Application number : 02-043930

(71)Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

23.02.1990

(72)Inventor: NAKANO TSUYOSHI

DOI HIDEJI

NOGUCHI MASANOBU ONISHI TOSHIHIRO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an organic electroluminescent element which can be easily formed into a thin film and has a large area and a high luminous efficiency by using a conjugated polymer having specified repeating units as a luminescent layer.

CONSTITUTION: An organic electroluminescent element having a luminescent layer between a pair of electrodes at least one of which is transparent or translucent, wherein a conjugated polymer having repeating units of the formula (wherein Ar is a 6C or higher aromatic hydrocarbon group or a ring-substituted group derived by introducing 1-2 substituents of 1-22C hydrocarbon groups or 1-22C alkoxy groups into the aromatic hydrocarbon group) is used as the luminescent

-Ar-CH=CH-

layer. When this polymer is used as a luminescent material, an organic electroluminescent element which can be easily formed into an even thin film by spin coating or casting and has a large area and a high luminous efficiency can be obtained. It can be desirably used as a surface illuminant as a backlight or a device such as a flat panel display.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫公開特許公報(A) 平3-244630

@Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)10月31日

C 08 G 61/00 H 05 B 33/14

8215-4 J 8815-3 K NLF

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

60発明の名称

有機エレクトロルミネツセンス素子

201特 願 平2-43930

倌

頤 平2(1990)2月23日 22出

強 個発

茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内 茨城県つくば市北原 6 番 住友化学工業株式会社内

個発 明 居 公 ⑫発 明 野

茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内 茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内

大 西 敏 個発 明 勿出 願 住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号

個代 理 弁理士 諸石 外1名

1. 発明の名称

有機エレクトロルミネッセンス素子

2. 特許請求の範囲

(1)少なくとも一方が透明または半透明である一 対の電極間に発光層を有する有機エレクトロルミ ネッセンス素子において、該発光層として、一般

- A r - CH = CH -

。 るいは該方香族炭化水素基に炭素数 1~22の炭

を1ないし2個置換した核置換体基を表す。) で示される繰り返し単位を有する共役系高分子を 用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッ センス素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子 に関するものであり、詳しくは、作製方法が簡便 で安価な各種表示装置の発光体として用いられる 有機エレクトロルミネッセンス素子に関するもの である。

(従来の技術)

有機蛍光材料を用いたエレクトロルミネッセン ス素子(以下EL素子という)は、無機EL素子 にくらべ、駆動電圧が低くて輝度が高く、どのよ うな色の発光も容易に作ることができるという特 徴があり、多くの試みが報告されていた。

これまで報告されてきた有機物EL素子は発光

しかしながら、真空蒸着法では大量生産に向か ず、また大面積の素子を作製するには限度があっ た。また、EL素子をLCDなどの非発光性のパ ックライト照明として用いる場合、大面積化の要 求は大きく、大量生産も必要である。ところが、 これまでよく用いられているトリス(8-ヒドロキ シキノリン) アルミニウムやアントラセン等の有 機物低分子蛍光物質を発光層に用いた場合、単独 の物質では塗布による薄膜化は容易ではない。したがって、E L 素子のために薄膜を作製しようとすると、真空蒸着法等、限られた製膜方法しか取り得なかった。また、ポリピニルカルバゾールを代表とした高分子半導体にペリレンやトリフェニルブタジェンなどの蛍光物質を分散させたものをスピンコーティングしてE L 素子の発光層にする試みがある(Polymer.. 24, 748(1983))が、膜の強度や均一な発光面を得るのに問題がある。

[課題を解決するための手段]

従来、導電性高分子として検討されている共役系高分子の中で蛍光を示すものがあることに着せいて鋭き検討した結果、共役鎖の短いものを発光材料として用いると、スピンコーティング法やヤスト法等によって簡便に薄膜化が可能で、した大面積で発光効率の高いEL業子が得られることを見い出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、一般式 (I)

- A r - CH=CH- (I)

(Arは炭素数 6以上の芳香族炭化水素基、あ

8のアルキル基、Xでは対イオン)を表す。)
で示されるモノマーを水液中、約0℃にことでなったの頃鏡にでに、変更でに、変更では、20億年では

次に、特開昭59-199746号公報に記載の脱ハロ ゲン化水素法では一般式(皿)

X:-CH:-Ar-CH:-X: (III)

(Arは炭素数 6 以上の芳香族炭化水素基、または炭素数 4 以上のヘテロ環芳香族炭化水素基、X,はハロゲンを表す。)

で示されるジハロゲン化合物を溶液中で、 t ーブ トキシカリウムなどのアルカリにより縮重合する ことにより一般式(I) の共役系高分子を得るこ るいは該方香族炭化水素基に炭素数 1 ~22の炭化水素基にまたは炭素数 1 ~22のアルゴキッ基を 1 ないし 2 個置換した核置換体基を表す。)で示される繰り返し単位を有する共役系高分子を 発光層として用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子(以下有機 E L 素子と呼称する。)を提供することにある。

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明の有機EL素子の発光層として用いる一般式(1) に示す共役系高分子の合成法は特に限定されないが、例えば以下に述べるようないくつかの方法を用いることができる。

特開昭59-199746および特開平 L - 254734号公 報に記載されているスルホニウム塩分解法では一 船式 (II)

 $B-CH_*-Ar-CH_*-B \qquad (\Pi)$

(Arは炭素数 6以上の芳香族炭化水素基、または炭素数 4以上のヘテロ環芳香族炭化水素基、Bは S* X* {R,およびR,は炭素数 1~

とができる。

Wittig反応法では、上記一般式(II)で示されるジハロゲン化合物にトリフェニルホスフィンなどを作用させ、ホスホニウム塩としてこれをジアルデヒド化合物(CHO-Ar-CHO.Arは上記のものと同様)を反応させて一般式(II)の共役系高分子が得られる。

以上の合成方法のうちで、スルホニウム塩分解法、脱ハロゲン化水素法が、発光材料により適した、重合度が比較的高く、共役競長の比較的短い 共役系高分子が得られるので舒ましい。

上記の共役系高分子中の炭素数-6以上の芳香族 炭化水素基としては炭素数 6以上の芳香環化合物、 あるいはその核置換体が好ましい。炭素数 6 以上 の芳香環化合物としては p ーフェニレン、 2・6・ナ フタレンジイル、 5・10ーアントラセンジイルが例 示され、好ましくは p ーフェニレンである。 核置 換芳香族炭化水素基としては炭素数 1 ~ 22の炭化 水素基または炭素数 1 ~ 22のアルコキシ基を 1 な いし 2 個核置換したものが好適に用いられる。

置換基である炭素数1~22の炭化水素基置換基と 「してはメチル、エチル、プロセル、プチル、ペラー・キャーp - フェニレン、2.5- タステアサルーす。 チル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ラウリル、 オクタデシル基などが例示される。また、炭素数 1~22のアルコキン基としてはメトキシ、エトキ シ、プロピルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシル オキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ラウ リルオキシ、オクタデシルオキシ基等が例示され る。核置換芳香族基について、より具体的にはそ ノメチルーp-フェニレン、モノメトキシ-p-フェニレン、2.5~ジメチル-p-フェニレン、 2,5-ジメトキシーp-フェニレン、モノエチル - p - フェニレン、2.5-ジエトキシ- p - フェ ニレン、2,5-ジエチルーローフェニレン、モノ プチルーp-フェニレン、モノブトキシ-p-フ ェニレン、モノブチルーローフェニレン、2.5-ジプトキシーローフェニレン、2,5-ジヘプチル - p - フェニレン、2,5- ジヘプトキシ-p - フ ェニレン、2,5-ジオクチルーローフェニレン、 2.5-ジオクトキシーp-フェニレン、2.5-ジ

ラウリルーp-フェニレン、2,5-ジラウリルオ ーフェニレン、2,5-ジステアリルオキシーp-フェニレン等が例示される。

p - フェニレン、p - フェニレン核 置換 体が発光 輝度の高い有機 E L を与えるので好ましい。

使用する一般式(1)の共役系高分子をスピン コート法あるいはキャスト法で均一な薄膜を得る にはその分子量は十分高いことが必要である。重 合度は5以上であり、より好ましくは10~50000 である。具体的にはゲルバーミエションクロマト グラフィーによる分子量測定において分子量2800 の標準ポリスチレンに相当する溶媒溶出位置以前 に溶出する高分子量を有するものがより効果的で

スルホニウム塩分解法で得られる高分子中間体 を用いる場合には、共役系高分子に転換するため に側鎖の脱離処理を行う。脱離処理として光エネ ルギー、熱を与える方法が一般的であるが、加熱 処理が好ましい。側鎖の熱脱離処理によって共役

鎖長を形成させる際、熱処理温度によって共役鎖 長を規定できる。すなわち、ある一定の温度以下 であれば熱処理温度が高いほど共役領長が長くな る。したがって熱処理温度としては共役鎖長を調 節するため、一般的に、発光材料として用いる場 合は比較的共役額長が短い方が好ましいので低温 加熱処理を行うのが好ましい。具体的な熱処理温 度例としてポリーローフェニレンビニレンスルホ ニウム塩中間体を挙げると、発光材料として用い る場合は室温~200℃で熱処理を行うのが好まし い。無処理時間については、側鎖の脱離反応が起 こる時間であれば特に制限はなく、一般的には10 分~20時間、好ましくは30分~8時間程度である。 熱処理する際の雰囲気については、高分子フィル ムの変質が起こらない雰囲気、特に酸素、空気に よる酸化反応が起こらない雰囲気であれば特に限 定されず、一般的にはNi、Ar、He等の不活性ガ ス雰囲気であり、また真空下あるいは不活性媒体 中であってもよい。

高分子中間体スルホニウム塩の対イオンメ゙につ

いては、Cl⁻、Br⁻等のハロゲンイオン、さらにそ のハロゲンイオンを置換することによって、BPご、 pートルエンスルホン酸イオン等の化合物イオン とすることもできる。対イオンの種類によって高 分子中間体スルホニウム塩の性質は異なり、ハロ ゲンイオンを例にとればC1-よりもBr-が対イオン である方が熱脱離反応が起きやすい。対イオンが BF、の場合にはN.N-ジメチルホルムアミド等の 有機溶媒可溶となり、p-トルエンスルホン酸イ オンの場合には高分子スルホニウム塩中間体側鎖 をアルコキシ基化することが可能である。......

本発明の正元素子の構造を第1回に示す。日本語では12 素子の製造過程で用いる透明な薄膜 電極としては 導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用 いられる。この電極の材料として具体的には、イ ンジウム・スズ・オキサイド (1 TO) 、酸化ス ズ(NESA)、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられ、 膜厚としては50人~ 1 μ n程度、好ましくは、100 A~500人程度であり、作製方法としては、真空 蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などが用い

られる。

上記の共役系高分子の発光層は、一般式(1)で 示される高分子中間体の溶液を電極上にスピンコ ーティング法、キャスト法で薄膜を形成すること ができる。また、共役系高分子自体が溶媒に可溶 な場合は、共役系高分子の溶液を同様にして薄膜 を形成することできる。

発光層の膜厚は特に限定されないが、たとえば $50 \, \text{\AA} \sim 10 \, \mu \, \text{m}$ 、電流密度を上げで発光効率を上げるために好ましくは $100 \, \text{\AA} \sim 1 \, \mu \, \text{m}$ である。

電荷輸送層としては、例えば特開昭59-194393

号公報等に記載の公知の化合物を用いることができる。具体的には下リラジールジアでで誘導体ででは、 ペリレン誘導体等が好ましく挙げられる。さらに ポリー2,5-チェニレンビニレン等の共役系高分 子等も用いることができる。

本発明のEL素子の電子注入陰極の材料としては、AI、In、Mg、Mg-Ag合金、In-Ag合金、グラファイト薄膜等のイオン化エネルギーの小さい金属が好ましく用いられる。膜厚は50人~1μmの素子をできる限り薄くするために好ましくは、500人~1000人で、作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。

[発明の効果]

本発明のEL素子における発光層は熱的に安定であり、共役系高分子中間体あるいは共役系高分子は有機溶媒に可溶であり賦形性に富み、業子作製が容易に行える。

本発明によるEL素子によれば、バックライト としての面状光原、フラットパネルディスプレイ 等の装置として好適に使用される。

(実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。

実施例 i

特別平1-79217号公報に記載の方法に従い、2.5-ジへブチルオキシー p ーキシリレンジブロミドを t ーブトキシカリウムで縮重合して、ポリー2.5-ジへブチルオキシー p ーフェニレンビニレン (HO-PPV) を得た。このクロロボルムなで、1 TO薄膜をスパッタリングによって200人の厚みで付けたガラス基板上に回転数2000 rpmのスピンコーティング法により1000人の厚みで強のスピンコーティング法により1000人の厚みで強した。 I TO電極、AI電極には銀ペーストで端子をとり、エポキシ樹脂で固定した。

作製した有機 E- L 素子に、 電圧 40 V を印加した ところ、 2、5 m A / c m * の電流密度で、輝度 0、0 6 c d / m * の 黄橙色の発光が確認された。 発光スペクト ルのピーク波長は580mmでHO-PPVスピンコート薄膜の蛍光のスペクトルと一致していた。また、発光強度は電流密度に比例して増加した。 実施例 2

特開平1-9221 号公報に記載の方法に従い、2. 5-チエニレンジスルホニウムプロミドをアルカ リで重合し、メタノールと反応させてポリー2.5 ーチェニレンビニレン(PTV)の中間体である ポリー2,5-チェニレンメトキシエチレンを得た。 1 T〇薄膜をスパッタリングによって200人の厚い。 おたい みで付けたガラス基板に、得られたPTV中間体 のN,N-シメチルホルムアミド (以下DMP) 格 液を回転数2000 rpmの スピンコーティング法によ り700人の厚みで塗布した。その後、N,中で200 ℃、2時間熱処理した。熱処理することにより P TV中間体の膜厚は400人に減少していた。ここ で、赤外吸収スペクトルを測定したところ1100 ca 一の中間体特有の吸収ピークがなくなっていたこ とからPTV構造を確認し、電荷輸送層とした。 次いで、特開昭59-199746の記載に従い、P-

キンリレンピス (ジェチルスルホニウムブロマイド) を水溶液中、水酸化ナトリウム水溶液を満下して重合し、ポリーローフェニレンピニレン (以下 P P V) の中間体であるポリーローフェニレンピス (ジエチルスルホニウムブロマイド) エチレン (以下 P P V 中間体) 水溶液を得た。

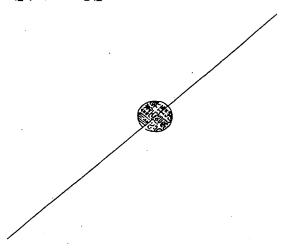
その上に、上記PPV中間体水溶液を回転数2000rpmでスピンコーティングした。このときの膜厚は500人であった。その後、N2中で120℃、2時間熱処理を行った。熱処理後の膜厚は400人であり、赤外吸収スペクトルによっで、PPV構造が完全には形成されず、一部中間体構造が残っていることを確認した。さらに、その上に実施例1と同様にしてΛ1電極を蒸着して、素子を完成させた。

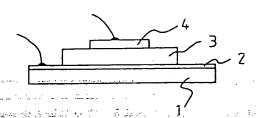
作製した 2 層積層型素子に、電圧 20 V を印加したところ 25 m A / cm²の電流密度で、輝度 0.05 cd/m²の黄色の発光が観察された。発光スペクトルのピーク波長は 550 nmで、PPV 中間体スピンコート薄膜の蛍光のスペクトルと一致していた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明における有機エレクトロルミネッセンス案子の一実施例の概念的な断面構造を表す図である。

1····透明基板、2····透明電極、3····発光 属、4····電極





第 1 仮

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第3部門第3区分 【発行日】平成10年(1998)10月6日

【公開番号】特開平3-244630

【公開日】平成3年(1991)10月31日

【年通号数】公開特許公報3-2447

【出願番号】特願平2-43930

【国際特許分類第6版】

C08G 61/00

H05B 33/14

[FI]

C08G 61/00 NLF

H05B 33/14

i rezri a tri dinguli u la la bada definasia fa filo germética i

平成9年2月2/日

特許庁長官政 1. 事件の意象

平成2年特許顧第043930号 ………………

- 2. 発明の名称

有機エレクトロルミネッセンス案子 **

3. 横正をする右

事件との関係 特許出席人

大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(209)住友化学工業株式会社 名称

代表者 型 英雄

4. 代理人

大阪市中央区北浜四丁目5番33号 件所

名称 住友化学工学株式会社内

弁理士(9828) 久保山 隆

5. 植正により増加する請求項の数

6. 袖正の対象

明細書金文

7、福正の内容

別紙の通り

1. 発明の名称

有機エレクキロルミネッセンス業子

2. 特許請求の範囲・・・・・・

(1) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層を有する。 有機エレクトロルミネッセンス参子において、該発光層として、一般式<u>(1)</u>

(1) -Ar-CH=CH-

(Arは炭季数6以上の芳香族炭化水素基、あるいは数芳香族炭化水素基に炭 未教1~22の炭化水素基、または炭素数1~22のアルコキシ基を1ないし2 個関係した核量換体基、あるいは皮素数4以上のヘテロ環労者族炭化水素基を表 す。)で示される繰り返し単位を有し、下記一般式(11)

B-CH,-Ar-CH,-B

(Arは前記の定義と同じであり、Bは



[R、およびR」は炭染数1~8のアルキル基、X は対イオン]を表す。)

で示されるモノマーをアルカリと反応させることにより得られる例識にスルホニ ウム塩を有する共役系高分子の中間体、またはそれをアルコール密峰と反応させ ることにより与られるアルコキシ甚を倒離に有する高分子中間体、またはスルホ 二ウム塩を有する共役系高分子の中間体に労客族スルホン酸を反応させることに より得られるスルホン散塩を側鎖に有する高分子中間体を協盟以上200℃未満 で熱処理することで持られる共役系高分子を含む意識を用いることを特徴とする 有機エレクトロルミネッセンス条子。

(2) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層を有する 有機エレクトロルミネッセンス索子において、核発光器として、精液項上配載の 一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、一般式(111)

(III)X,-CH-Ar-CH-X,

(Arは競球項)における足器と同じであり、X。はハロゲンを表す。)

で示されるジハロゲン化合物をアルカリを用いて解変合して得られる共投系高分子を含む程度を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
(3) 少なくとも一方が透明または半透明である。対の電極間に発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該常光層として、請水項1配収の一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、原水項2配載の一般式(1 II)で示されるジハロゲン化合物にトリアリールホスフィンを作用させて得られるホスホニウム塩化合物と、一般式(1 V)

OHC-Ar-CHO (IV)

(A 1 は前球項1 における定義と同じであり、X。はハロゲンを表す。) で示されるジアルデヒド化合物とを編集合して得られる共役系高分子を含む神感 を用いることを特徴とする有論エレクトロルミネッセンス素子。

3.発明の群器な説明

(宣義上の利用分析)

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス業子に関するものであり、詳しくは 、作製方法が簡便で安値な各種表示基置の発光体として用いられる有機エレクト ロルミネッセンス素子に関するものである。

(従来の技術)

有機性光材料を用いたエレクトロルミネッセンス素子(以下BL素子という)は、無機正L素子にくらべ、無動産圧が低くて課度が高く、どのような色の発光も容易に作ることができるという特徴があり、多くの試みが報告されていた。 (発明が解決しようとする課題)

これまで報告されてきた有機物E L 素子は発光層を真空中で蒸着することによ

[R, およびR, は炭素数1~8のアルキル基、X は対イオン]を表す。〕で示されるモノマーをアルカリと反応させることにより得られる側側にスルホニウム塩を有する共役系高分子の中間体、またはそれをアルコール海狸と反応させることにより得られるアルコキン系を側頭に有する高分子中間体、またはズルホニウム塩を有する共役系高分子の中間体に芳香族スルホン酸を反応させることにより得られるスルホン酸塩を側鎖に有する高分子中間体を至風以上200で未満で無処理することで持られる共役系高分子を含む機関を用いる有機エレクトロルミネッセンス素子に係るものである。

また、本発明は、(2) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極 間に発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス条子において、鍼発光層とし て、前記(1) 記載の一般式(I) で示される繰り返し単位を有し、一般式(I

X.-CH-Ar-CH-X, (III)

(Arは前紀(1)における定義と同じであり、X。はハロゲンを表す。)で示されるシハロゲン化合物をアルカリを用いて常派合して得られる共役系滅分子を含む採尿を用いる有限エレクトロルミネッセンス架子に保るものである。

また、本発明は、(3) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の名価 間に発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス業子において、放発光層とし て、前記(1) 記載の一般式(I) で示される繰り返し単位を有し、前記(2) 記載の一般式(III) で示されるジハロゲン化合物にトリアリールホスフィン を作用させて得られるよスホニウム塩化合物と、一般式(IV)

OHC-Ar-CHO (IV)

(Arは前記(1)における定義と同じであり、X,はハロゲンを奏す。) で示されるジアルデヒド化合物とを縮重合して得られる共役系高分子を含む薄膜 を用いる有物エレクトロルミネッセンス象子に係るものである。

さらに、本発明は、(4)発光度に含まれる共役系高分子が、pーフェニレン、2.6ーナフタレンジイル、炭素数1~22のアルキル基が一ないし二個後したpーフェニレン、皮柔数1~22のアルコキシ基が一ないし二個後したp-フェニレン、以条数1~22のアルキル基が一ないし二個後した2.6-ナフタレ

り作製していた。しかしながら、真空無常性では大量生産に向かず、また大面核の素子を作製するには限度があった。また、EL素子をLCDなどの非免光性のパックライト型明として用いる場合。大面様化の要求は大きく、大量生産も必要である。ところが、これまでよく用いられているトリス (8ーヒドロキシキノリン)アルミニウムやアントラセン等の有機物脈分子象光物質を発光層に用いた場合、単独の物質では進布による薄膜化は容易ではない。したがって、EL素子のために薄膜を作製しようとすると、真空遊着法等、限られた型膜方法しか取り得なかった。また、ポリビニルカルパソールを代表とした高分子半導体にベリレンやトリフェニルブタジエンなどの食光物質を分散させたものをスピンコーティングしてEL素子の発光層にする試みがある(Polymol. 24, 748(1983))が、繋の強度や均一な発光面を得るのに関限がある。

(部頭を保持するための手段)

従来、 薄電性高分子として検討されている共役系高分子の中で蛍光を示すもの があることに発目して観査検討した結果、共役額の短いものを観光材料として用 いると、 スピンコーティング法やキャスト法等によって簡便に再現化が可能で、 しかも大面積で発光効率の高い足工駅子が得られることを見い出し、本発明に到 そ1.6

すなわち、本兄明は、(1) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の 電極間に発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、販発光層 として 一般さ(1)

(Ar は段早最6以上の芳香振姫化水集路、あるいは飲労各族炭化水無路に炭素数1~22の炭化水素路、または炭素数1~22のアルコキシ基を1ないし2 個産協した核産技体路、あるいは炭素数4以上のヘテロ取芳香灰炭化水泵路を表す。)で示される繰り返し単位を有し、下配一般式(11)

$$R_1$$
 $S \times X_1$

ンジイル、および炭余数 1~2 2 のアルコキシ基が一ないし二世境した2,6-ナンタレンジイルからなる群から選ばれる基を少なくとも1つきむ前記(1)~ (5)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表子に係るものである。

以下に本発明について辞載に説明する。

本発明の有機をしま子の発光器として用いる一般式(1)がに示す共製系高分子(4)の合成法としては、以下に述べる方法を用いる。

特開昭59-199746および特別平1-264734号公報に記載されて いるスルホニウム協分併法では一位式(II)

(Ar は炭末数6以上の方音族操化水素基、あるいは該方音族操化水業基に炭素数1~22の身化水栄基、または炭素数1~22のアルコキシ基を1ないし2個 環接した技術機体基、あるいは炭素数4以上のヘテロ限労香族換化水業基を表し 、Bは

[R,およびR。は、京来教1~8のアルキル基、X^{*}は対イオン] を安す。)で示されるモノマーを水施放中、約0℃でアルカリと反応させることにより得られる例似にスルホニウム塩を有する共役系高分子の中間体、それをアルコール格以と反応させることにより得られるアルコキシ基を砂弧に有する高分子中間体、あるいはスルホニウム塩を有する共役系高分子の中間体に対策放スルホン酸を反応させることにより得られるスルホン酸塩を何韻に有する高分子中間体を熱処理することにより一般式(I)に示される共役系高分子を得ることができる。

次に、特開昭59-199746号公報に記載の説ハロゲン化水乗注では一般 式 (111)

(Arは、前化の定義と同じであり、X,はハロゲンを表す。) で示されるジハロゲン化合動を摂版中で、デープトキジカリウムなどのプルカリ により御宣合することにより一般式(1)の共役系高分子を得ることができる。 5

Vittig反応法では、上記一般式(I I I) で示されるジハロゲン化合物にトリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンを作用させ、ホスホニウム塩としてこれをジアルデヒド化合物(OHC-Ar-CHO、Arは上記のものと同様)を反応させて一般式(1)の共役系言分子が得られる。

以上の合成方法のうちで、スルホニウム塩分解法、脱ハロゲン化水素法が、発 光材料により適した、重合度が比較的高く、共役領長の比較的短い共役系為分子 が得られるので好ましい。

上記の共役系高分子中の原素数6以上の芳香族及化水素基としては炭素数6以上の芳香環化合物。 あるいはその核酒換体が好ましい。 炭素数6以上の芳香環化合物としてはpーフェニレン、1.6-ナフタレンジイル、5,10-アントラセンジイルが何示され、好ましくはpーフェニレンである。 核恒投芳香族及化水素基としては炭素数1~22のブルコキシ基を1ないし2個技養機1~22のブルコキシ基を1ないし2個技養機1~50が好適に用いられる。

歯換基である炭素敷1~22の炭化水準基度換基としてはメチル、エチル、ブ ロビル、プチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ラウリル、オクタ デシル基などが例示される。また、炭素数1~22のアルコキシ基としてはメト キシ、エトキシ、プロピルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチル オキシ、オクチルオキシ、ラウリルオキシ、オクタデシルオキシ基等が例示され る。核世換労者被基について、より具体的にはモノメチルーリーフェニレン、モ ノメトキシーローフェニレン、3.5 ージメチルーローフェニレン、2.5 ージメト キシーローフェニレン、モノエチルーローフェニレン、2.5 ージエトキシーロー フェニレン、1.6 ージエチルーp-フェニレン、モノブチルーpーフェニレン、 モノプトキシーローフェニレン、モノプチルーローフェニレン。1.5 ージプトキ シー pーフェニレン、4.5 ージヘプチルーpーフェニシン、4.5 ージヘプトキシ ーヮーフェニレン、15 ージオクチルーヮーフェニレン、2.5 ージオクトキシー ローフェニレン、1.8 ージラウリルーローフェニレン、1.5 ージラウリルオキシ - p-フェニレン、1.5 ージステアリルーp-フェニレン、2.5 ージステアリル オキシーpーフェニレン等が例示される。これらの中でpーフェニレン、pーフ ェニレン核世級体が発光輝度の高い有機ELを与えるので好ましい。

本発明のEL第子の構造を第1図に示す。PI、季子の製造過程で用いる透明な 角膜電阻としては尋電性の金属感化物膜、半透明の金属再膜等が用いられる。こ の電極の材料として具体的には、インジウム・スズ・オキサイド(ITO)、酸 化スズ(NESA)、Au、Ft、Ag、CG等が用いられ、膜厚としては50A~1μm 程度、好ましくは、100 A→500人程度であり、作製方法としては、真空患着性

こスパッグリング法、メッキ法などが用いられる。これられば、これられば、これでは、これが、経済を行

上記の共役系高分子の免光層は、一般式 (I) で示される高分子の中間体の部 液を燃塩上にスピンコーティングは、キャスト法で同既を形成することができる。また、共役系高分子自体が治球に可溶な場合は、共役系高分子の溶液を同様に して対路を形成することできる。

発光音の膜原は特に限定されないが、たとえば $10A\sim10\mu$ m、電流密度を上げて発光効率を上げるために行ましくは $100~A\sim1~\mu$ mである。

本発明の有機PL集子は例えば第1 図で示すように、透明基板1上に前記の透明電振2、共役系高分子の発光層3、電価4を順次設けることにより得られるが、より発光効率を上げる目的で電荷輸送体層を誘発光層の片側または開閉に設ける、すなわち、透明電板上に(発光層/電荷輸送層)(電荷輸送層/発光層)または(電荷輸送層/発光層/電荷輸送層)を設ける構造をとることもできる。

電荷輸送服としては、例えば特限的59-194393号公射等に記載の公知 の化合物を用いることができる。具体的にはトリフェニルジアミン誘導体、ベリ レン研修体等が貯ましく挙げられる。さらにポリー2,5 - チエニレンピニレン等 の共役系高分子等も用いることができる。

本発明のEL条子の電子注入降極の材料としては、Al. In. kg. kg-kg合金. In-Ag合金、グラファイト等度等のイオン化エキルギーの小さい金属が好ましく 用いられる。腹厚は50人~1μmの素子をできる限りほくするために好ましくは 、500人~1000人で、作数方法としては真空業券法、スパッタリング法等が用い られる。

(発明の効果)

本発明のビレ系子における発光層は熱的に安定であり、共役系高分子中間体あるいは共役系高分子は有機搭牒に可能でありば形性に富み、乗子作製が容易に行

6

使用する一般式(1)の共役系高分子をスピンコート伝あるいはキャスト伝で 均一な種類を得るにはその分子量は十分高いことが必要である。重合度は5以上 であり、より好ましくは10~5000である。具体的にはゲルバーミエショ ンクロマトグラフィーによる分子量認定において分子量2800の標準ポリスチ レンに相当する倍級移出位度以前に治出する高分子量を有するものがより効果的 である。

スルホニウム塩分解性で得られる高分子中間体を用いる場合には、共役系高分子に転換するために側側の脱離処理を行う。脱離処理として光エネルキー、熱を与える方法が一般的であるが、加熱処理が許ましい。側鎖の熱風解処理によって共役領長を形成させる際、無処理過度によって共役領長を規定できる。すなわち、ある一定の退度以下であれば熱処理温度が高いほど共役網長が現らなる。したがって熱処理温度としては共役額長を調節するため、一般的に、発光材料として用いる場合は比較的未役領長が短い方が許ましいので低温加熱処理を行うのが好ましい。具体的な熱処理温度例としてポリーpーフェニレンビニレンスルホニウム塩中間体を挙げると、発光材料として用いる場合は玄道~200℃で熱処理を行うのが好ましい。無処理時間については、伊顧の脱離反応が起こる時間であれば特に制限はなく、一般的には10分~20時間、好ましくは30分~8時間程度である。無処理する蘇の雰囲気については、高分子フィルムの変質が起こらない雰囲気、特に酸薬、空気による酸化反応が起こらない雰囲気であれば特に限定されず、一般的には10,45円の不活性ガス雰囲気であり、また真空下あるいは不活性性体中であってもよい。

高分子中間体スルホニウム塩の対イオン* 「たついては、C!」、8r 等のハロ ゲンイオン、さらにそのハロゲンイオンを製造することによって、Bi、 ロートルエンスルホン酸イオン等の化合物イオンとすることもできる。対イオンの種 製によって高分子中間体スルホニウム塩の性質は異なり、ハロゲンイオンを例に とればに、よりもBr が対イオンである方が熱熱能反応が起きやすい。対イオン がBP の場合には以ドージメテルホルムアミド等の有機移移可移となり、ロート ルエンスルホン酸イオンの場合には西分子スルホニウム塩中間体例類をアルコキ シ基化することが可能である。

2.5

本発明によるE1 〒子によれば、パックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の整復として好適に使用される。

【実施例】いつのはつう。、おうしゃの味が気がらからは流光力。 さがか しゃしん

特闘平1-79217号公報に配象の方法に従い、1,8ージへプチルオキシー pーキシリレンジプロミドをtープトキシカリウムで必重合して、ボリー1,5 ー ジへプチルオキシーpーフェニレンピニレン(FIOーPPV)を得た。このクロ ロボルム旅被を、【TO母版モスパッタリングによって200 人の厚みで付けたガ ラス基板上に回転数8000 pps のスピンコーティング法により1000人の厚みで抢 し、発光層とした。さらに、その上にAI 電便を蒸着によって1000人の厚みで作 製した。ITO電板、AI 関係には銀ベーストで超子をとり、エポキシ複貨で関 会した。

作級した有機を1.素子に、電圧40Vを印加したところ、2.5mA/cm³ の電限密度で、興度0.06cd/m³ の資格色の発光が確認された。発光スペクトルのピーク 被長は680mm でHO-PPVスピンコート程度の宏光のスペクトルと一致していた。また、発光法度は電貨密度に比例して増加した。

実施例 2

特開平1-9221号公報に配載の方法に従い、2.6 - チェニレンジスルホニウムプロミドをアルカリで흡合し、メタノールと反応させてポリー2.5 - チェニレンピニレン (PTV) の中間体であるポリー2.5 - チェニレンメトキシェチレンを得た。1TO厚膜をスパッタリングによって200人の厚みで付けたガラス基板に、得られたPTV中間体のNN-ジメチルホルムアミド(以下DMF) 溶液を回転数2000rpm のスピンコーティング社により700人の厚みで盛布した。その後、N、中で200 て、2時間熱処理した。熱処理することによりPTV中間体の原厚は400人に減少していた。ここで、赤外吸収スペクトルを減定したところ1100cm*の中間体特有の吸収ピークがなくなっていたことからPTV視過を確認し

BEST AVAILABLE COPY

(4)

・電荷輸送層とした。 次いで、特別昭69-193746 の配素に従い、Dーキシリレンピス(ジエチルスルホニウムプロマイド)を水溶液中、水酸化ナトリウム水溶液を債下して置合し、ポリーpーフェニレンピニレン(以下PPV)の中間体であるポリーpーフェニレンピス(ジエチルスルホニウムプロマイド)エチレン(以下PPV中間体)水溶液を得た。

その上に、上記PPV中間体水溶液を回転数2000rpm でスピンコーティングした。このときの関単は500 人であった。その後、ハ,中で120 で、2時間熱処理を行った。熱処理後の腹球は400 人であり、赤外吸収スペクトルによって、PPV構造が完全には形成されず、一部中間体構造が扱っていることを確認した。さらに、その上に貨施例1と同様にしてA1 電優を登着して、素子を完成させた。

作製した2番換房資金子に、電圧30Vを印加したところ35m A/cm² の電流密度で、呼吸0.85cd/m の黄色の発光が観察された。発光スペクトルのピーク液長は550m で、PPV待成の電光のスペクトルと一致していた。

4. 図頭の簡単な説明

票1回は本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一変遊倒の概念 的な販売構造を身す図である。

 $(\{\psi_{i}\}_{i=1}^{m})^{m} (m+1) = (\{\psi_{i}\}_{i=1}^{m})^{m} (\{\psi_{i}\}_{i=1}^{m})^$

A CONTRACTOR OF THE PROPERTY O

moreovable of the second of th

1 ···· 进明基板、2 ···· 透明電板、3 ···· 荧光 着、4 ···· 電板

BEST AVAILABLE COPY

and the second of the second o

mentioned the state of the Philippe period to be a second to the second